

УДК 537.521.7:621.315.611

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

О.С. Гефле, С.М. Лебедев, С.Н. Ткаченко

НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета

E-mail: [polymer@hvd.tsk.ru](mailto:polymer@hvd.tsk.ru)

Спектры диэлектрической релаксации полимерных композиционных материалов на основе синтетических резин и полиэтилена низкой плотности, наполненных порошком сегнетоэлектрической керамики ЦТС-19, так называемых 0-3 композитов, и полимерных смесей на основе полиэтилена низкой плотности исследованы в данной работе. Температурно-частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости изучены методом диэлектрической спектроскопии. С помощью данного метода оценены области применения новых полимерных композиционных материалов.

### Введение

Так называемые 0-3 композиты и полимерные смеси с высокой диэлектрической проницаемостью широко применяют в различных электрических конструкциях и изоляционных системах. Под 0-3 композитами обычно понимают композиционные диэлектрики, в которых размер частиц наполнителя существенно меньше толщины образца [1]. Ранее было показано [2–4], что применение наполненных полимерных диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью позволяет значительно повысить пробивное напряжение в изоляционных системах в квазиоднородном электрическом поле [2], время до пробоя высоковольтных кабелей с коаксиальной системой электродов [3] и время до зарождения дендритов в резконеоднородном электрическом поле [4]. Однако частотные спектры диэлектрических потерь для 0-3 композитов и полимерных смесей существенно изменяются при изменении частоты и температуры. Поэтому, при разработке и производстве композиционных материалов (КПМ) с заданными электрофизическими свойствами необходимы исследования температурно-частотных зависимостей действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) составляющих комплексной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon^*$ ). Метод частотной диэлектрической спектроскопии может быть хорошим инструментом для оценки областей применения новых КПМ. Целью данной работы является исследование спектров диэлектрической релаксации полимерных КПМ и смесей.

### Экспериментальная техника и образцы

В качестве образцов были использованы КПМ с высокой диэлектрической проницаемостью на основе синтетических резин, полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и полимерных смесей на его основе. В качестве наполнителя в КПМ использовался мелкодисперсный порошок сегнетоэлектрической керамики цирконат-титанат свинца (ЦТС-19) со средним размером сферических частиц ~1 мкм.

Полимерные смеси, такие как: 88 об. % ПЭНП+12 об. % хлорпарафина, 60 об. % ПЭНП+20 об. % каучука СКН-26+20 об. % поливинилхлорида, 88 об. % ПЭНП+12 об. % хлорсуль-

фополиэтилена, а также наполненные КПМ на основе ПЭНП изготавливались методом экструзии. Образцы формовались из гранул методом горячего прессования в гидравлическом прессе при давлении 10 МПа и температуре 160 °С в течение 20 мин с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры под давлением.

Все 0-3 композиты на основе эластомерных матриц изготавливались методом вальцевания. Порошок керамики ЦТС-19 постепенно добавлялся в матрицу при вальцевании. Объемное содержание наполнителя в матрице изменялось от 10 до 55 об. %. Образцы изготавливали также методом горячего прессования в гидравлическом прессе с нагреваемыми плитами при давлении 10 МПа с последующей вулканизацией при температуре 180 °С в течение 20 мин и медленным охлаждением под давлением. Образцы представляли собой диски диаметром 100 мм. Толщина образцов на основе эластомерных и полимерных матриц составляла  $200 \pm 10$  и  $150 \pm 15$  мкм, соответственно. На обе поверхности образцов методом термического испарения в вакууме наносились измерительный и потенциальный серебряные электроды диаметром 25 и 40 мм, соответственно.

Измерения  $\epsilon'$  (или емкости  $C$ ) и  $\text{tg} \delta$  (или  $\epsilon''$ ) проводили на переменном напряжении промышленной частоты 3 В с помощью измерительного комплекса фирмы Solartron Analytical. Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Измерения проводили в диапазоне частот от  $10^{-2}$  до  $10^6$  Гц и температур от 20 до 70 °С. Во всем частотном диапазоне выполнялось от 5 до 20 измерений на декаду. При каждом экспериментальном условии было испытано не менее 5 образцов.

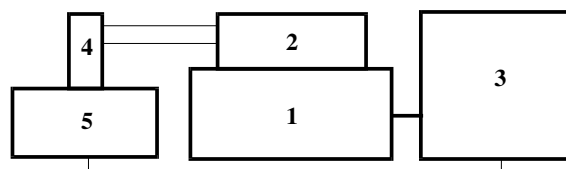
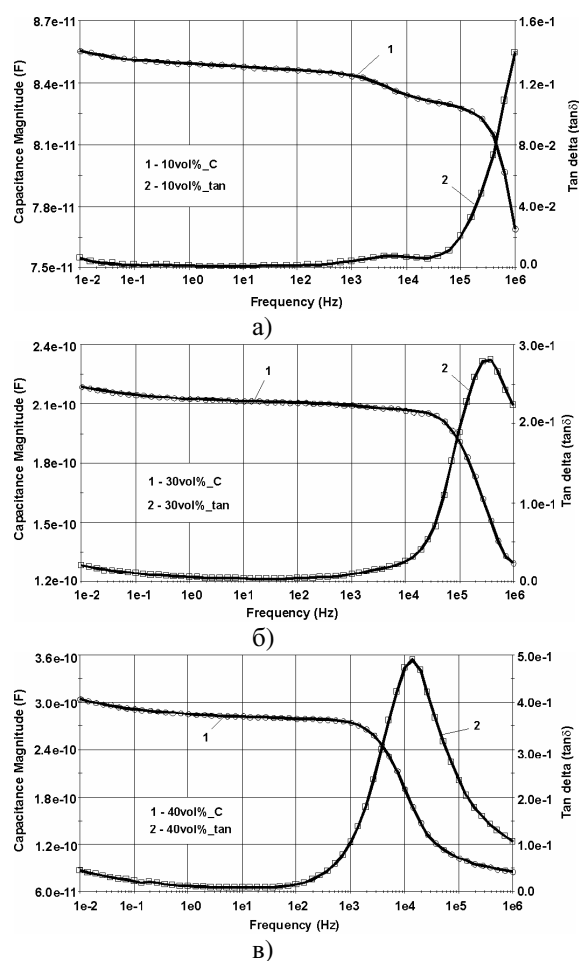


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1) амплитудно-частотный анализатор Solartron 1260; 2) диэлектрический интерфейс Solartron 1296; 3) персональный компьютер со встроенной GPIB-картой; 4) испытательная ячейка с образцом; 5) температурный контроллер

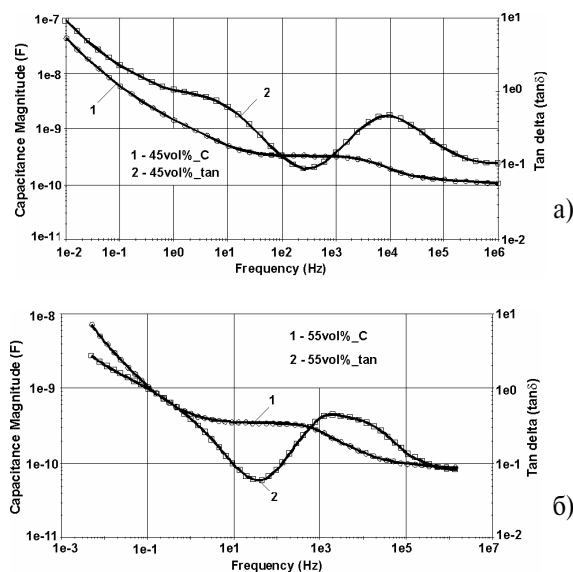
### Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 2 приведены типичные частотные зависимости емкости  $C$  и  $\tan \delta$  для 0-3 композитов с высокой диэлектрической проницаемостью. Видно, что максимум диэлектрических потерь для КПМ на основе ПЭНП (рис. 2) наблюдается в области высоких частот ( $10^4 \dots 10^6$  Гц). Кроме того, при увеличении объемного содержания наполнителя в матрице спектры диэлектрических потерь сильно изменяются, а максимум потерь смещается в область более низких частот. Очевидно, что данные КПМ могут быть использованы для применения в качестве изоляционных материалов в низкочастотной области спектра, т.к. при высоких частотах они имеют максимальные потери при любых объемных наполнениях от 10 до 50 об. %.



**Рис. 2.** Частотные зависимости емкости  $C$  и  $\tan \delta$  для композиций на основе ПЭНП с различным содержанием наполнителя ЦТС-19 в матрице: а) 10; б) 30; в) 40 об. %

Аналогичная ситуация наблюдается для КПМ на основе эластомеров (рис. 3) с той лишь разницей, что частотная зависимость  $\tan \delta$  является более сложной по сравнению с КПМ на основе ПЭНП. Это обусловлено тем, что эластомерная матрица является полярным диэлектриком, и взаимодействие между матрицей и частицами наполнителя намного выше, чем для КПМ на основе ПЭНП.



**Рис. 3.** Частотные зависимости емкости  $C$  и  $\tan \delta$  для эластомерных композиций с различным содержанием наполнителя ЦТС-19 в матрице: а) 40; б) 55 об. %

Релаксационный максимум потерь для КПМ на основе эластомерной матрицы (рис. 3) наблюдается в диапазоне средних частот ( $10^3 \dots 10^5$  Гц). Композиции на основе эластомерной матрицы, наполненные ЦТС-19, не столь удачны, как КПМ на основе ПЭНП, поскольку они имеют нестабильные свойства во всем исследованном диапазоне частот и температур, несмотря на их высокую диэлектрическую проницаемость.

Смещение максимума диэлектрических потерь в область более низких частот с увеличением объемного содержания наполнителя в матрице может быть обусловлено двумя процессами.

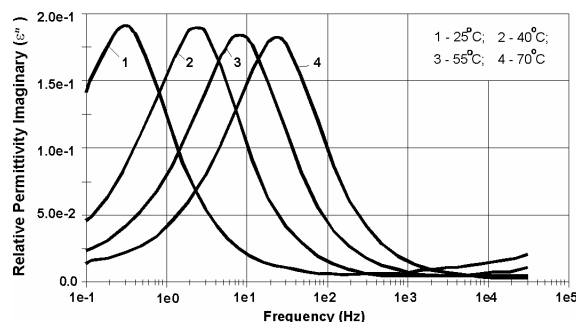
Во-первых, повышением энергии взаимодействия между молекулами матрицы и сегнетоэлектрического наполнителя. Во-вторых, захватом свободных носителей заряда полем макродиполей, формирующихся за счет спонтанной поляризации в частицах наполнителя.

Так как новые 0-3 композиты и смеси использовались в качестве высоковольтной изоляции, в частности, в высоковольтных кабелях, при их разработке должны обязательно учитываться не только частотные, но и температурные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости.

На рис. 4 показаны температурно-частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости для полимерной смеси 88 об. % ПЭНП+12 об. % хлорпарафина. Видно, что при повышении температуры максимум диэлектрических потерь смещается в область высоких частот.

Взаимосвязь между частотой  $f_0$ , соответствующей максимуму  $\varepsilon''$ , и обратной температурой  $1/T$  обычно используется для оценки энергии активации процесса релаксации  $W_i$  [5]. По экспериментальным данным, рис. 4, было оценено значение  $W_i$  для полимерной смеси 88 об. % ПЭНП+12 об. %

хлорпарафина:  $W_f=0,834$  эВ. Очевидно, что данная полимерная смесь может быть использована в качестве изоляционного материала с высокой диэлектрической проницаемостью для высоковольтных устройств, предназначенных для работы в области высоких частот, поскольку в области низких частот она имеет повышенные диэлектрические потери во всем исследованном диапазоне рабочих температур.



**Рис. 4.** Температурно-частотные зависимости мнимой составляющей комплексной диэлектрической проницаемости полимерной смеси 88 об. % ПЭНП+12 об. % хлорпарафина

При разработке новых 0-3 композитов с заданными свойствами представляла интерес оценка значения эффективной диэлектрической проницаемости КПМ в слабом электрическом поле с помощью известных моделей таких, как Лихтенекера, Максвелла-Гарнетта, Брюггемана и др. [6]. Было установлено, что для исследованных КПМ формула Брюггемана [7] наиболее точно описывает экспериментальные данные и может быть использована для оценки эффективной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{eff}$  0-3 композитов:

$$\frac{\epsilon_f - \epsilon_{eff}}{\epsilon_{eff}^{1/3}} = \frac{(1-\phi)(\epsilon_f - \epsilon_m)}{\epsilon_m^{1/3}},$$

где  $\epsilon_f$ ,  $\epsilon_{eff}$  и  $\epsilon_m$  — диэлектрические проницаемости наполнителя, КПМ и матрицы, соответственно, и  $\phi$  — объемное содержание наполнителя в КПМ. Расчетные и экспериментальные значения  $\epsilon_{eff}$  для КПМ на основе ПЭНП приведены в таблице. Видно, что разница между расчетными и экспериментальными значениями не превышает 10 %, что вполне удовлетворительно для инженерных расчетов.

**Таблица.** Расчетные и экспериментальные значения  $\epsilon_{eff}$  0-3 композитов на основе ПЭНП, наполненных ЦТС

ЦТС, об. %	$\epsilon_{eff}$	
	Расчет	Эксперимент
10	3,1	3,2
30	6,7	7,0
40	10,9	11,9

В данной статье мы рассматриваем еще два аспекта, очень важных с точки зрения практического использования новых КПМ, а именно, перераспределение электрического поля внутри 0-3 композитов за счет образования локального поля Ло-

ренца на границе раздела матрица/наполнитель и наличие диэлектрического гистерезиса в сильном электрическом поле.

Локальное поле Лоренца на границе раздела матрица/наполнитель  $E_{L1}$  и электрическое поле внутри частицы наполнителя  $E_{L2}$  без учета дипольного взаимодействия можно рассчитать по формулам [8]:

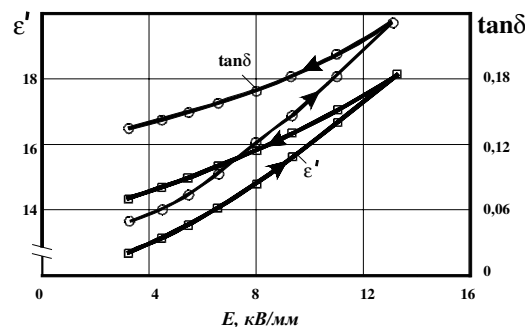
$$E_{L1} = \frac{3\epsilon_f}{2\epsilon_{eff} + \epsilon_f} E_0;$$

$$E_{L2} = \frac{3\epsilon_{eff}}{2\epsilon_{eff} + \epsilon_f} E_0,$$

где  $E_0$  — напряженность внешнего электрического поля. Например, локальное поле в полимерной матрице на границе раздела матрица/наполнитель 0-3 композита на основе ПЭНП при наполнении 40 об. % увеличивается в 3 раза, а поле внутри частиц наполнителя уменьшается в 45 раз по сравнению с величиной внешнего поля  $E_0$ . Это может приводить к локальному пробое 0-3 композита в сильном электрическом поле при более низких значениях приложенного напряжения.

Еще одной важной особенностью поведения 0-3 композитов с высокой диэлектрической проницаемостью в сильном электрическом поле является диэлектрический гистерезис в зависимостях  $\epsilon'$  и  $\tan\delta=f(E)$ . На рис. 5 показаны полевые зависимости  $\epsilon'$  и  $\tan\delta$  для 0-3 композита на основе ПЭНП при изменении напряжения промышленной частоты 50 Гц в прямом и обратном ходе. Техника эксперимента подробно описана в [9]. Хорошо видно, что значения  $\epsilon'$  и  $\tan\delta$ , измеренные в прямом и обратном ходе, существенно отличаются друг от друга. Гистерезис значений  $\epsilon'$  и  $\tan\delta$  для КПМ с наполнителем из ЦТС-19 связан с наличием спонтанной поляризации в материале наполнителя и ее “запаздыванием” при изменении напряжения.

При разработке 0-3 композитов с высокой диэлектрической проницаемостью с наполнителем из активных диэлектриков для повышения надежности работы изоляционных конструкций необходимо учитывать описанные выше эффекты сильного поля: локальное усиление электрического поля на границе раздела наполнитель/матрица и нелинейное изменение электрофизических характеристик КПМ в сильном электрическом поле.



**Рис. 5.** Полевые зависимости  $\epsilon'$  и  $\tan\delta$  для 0-3 композитов на основе ПЭНП с наполнением ЦТС 40 об. %, 20 °С

**Заключение**

1. Исследованы температурно-частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости полимерных 0-3 композитов и смесей.
2. Метод диэлектрической спектроскопии является хорошим инструментом для неразрушающе-

го контроля состояния полимерных диэлектриков в электрическом поле и оценки областей их применения.

3. Эффекты сильного поля в полимерных 0-3 композитах (нелинейное изменение  $\varepsilon'$  и  $\tan\delta$ ) необходимо учитывать при разработке новых КПМ с заданными свойствами.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Chan H.L., Chen Y.W., Choy C.L. Thermal hysteresis in the permittivity and polarization of lead zirconate titanate/vinylidenefluoride-trifluoroethylene 0-3 composites // IEEE Trans Dielect. Electr. Insul. – 1996. – V. 3. – P. 800–805.
2. Gefle O.S., Lebedev S.M., Uschakov V.Y. The mechanism of the barrier effect in solid dielectrics // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1997. – V. 30. – P. 3267–3273.
3. Lebedev S.M., Gefle O.S., Pokholkov Y.P. The barrier effect in dielectrics. The role of interfaces in the breakdown of inhomogeneous dielectrics // IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul. – 2005. – V. 12. – P. 537–555.
4. Gefle O.S., Lebedev S.M., Uschakov V.Y. Tree-inception in PMMA with a barrier // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2004. – V. 37. – P. 2318–2322.
5. Сажин Б.И. Электрические свойства полимеров. – Л.: Химия, 1977. – 192 с.
6. Serdyuk Y.V., Podoltsev A.D., Gubanski S.M. Numerical simulation and experimental study of frequency-dependent dielectric properties of composite material with stochastic structure // IEEE Trans Dielect. Electr. Insul. – 2004. – V. 11. – P. 379–392.
7. Bruggeman D.A.G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen // Ann. Phys. Lpz. – 1935. – Bd. 24. – S. 636–679.
8. Тареев Б.М. Физика диэлектрических материалов. – М.: Энергоиздат, 1982. – 320 с.
9. Gefle O.S., Lebedev S.M., Chichikin V.I., Pokholkov Yu.P. Filled 0-3 composites for HV cables // Proc. 16<sup>th</sup> Nordic Insulation Symp. – 14–16 June 1999. – Copenhagen, Denmark, 1999. – P. 305–311.

УДК 537.521.7:621.315.6

## ПРОГНОЗИРОВАНИЕ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ РАЗРУШЕНИЯ ПММА В РЕЗКОНЕОДНОРОДНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ ПО ТЕПЛОВЫМ ЭФФЕКТАМ

О.С. Гейфле, В.А. Волохин, С.М. Лебедев, Ю.П. Похолков\*, Е.И. Черкашина\*

НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета

E-mail: polymer@hvd.tsk.ru

\*Томский политехнический университет

*Представлена феноменологическая модель прогнозирования начальной стадии разрушения полярных диэлектриков в резконеоднородном электрическом поле по тепловым эффектам. Оценены характеристики дендритообразования полиметилметакрилата при воздействии переменного напряжения промышленной частоты 50 Гц. Получено удовлетворительное согласие между результатами расчета и эксперимента.*

**Введение**

Известно, что процесс разрушения твердых диэлектриков в резконеоднородном электрическом поле имеет дискретный во времени характер и включает додендритную (инкубационную) стадию, стадию развития разрушения и предпробивную стадию [1–5]. Предпробивная стадия завершается формированием канала высокой проводимости, замыкающего электроды, в результате чего происходит пробой диэлектрика. В [5–8] показано, что этот процесс сопровождается скачкообразным изменением перепада температуры на поверхности диэлектрика, который можно контролировать дистанционно, с помощью тепловизионных систем. На инкубационной стадии старения перепад температуры остается постоянным вплоть до зарождения дендрита. В полимерных диэлектриках зарождению дендрита предшествует появление так назы-

ваемой “области вырождения”, которая связывается с формированием микрополостей под действием различных факторов, таких как:

- эрозия материала под действием частичных разрядов [9–12];
- разрушение молекул полимера в результате их взаимодействия с инжектированными носителями заряда [13, 14];
- образование субмикротрещин под действием пондеромоторных сил [4, 15, 16];
- разрыв связей в молекулах полимера в результате нарушения термофлуктуационного равновесия [16–18].

Процесс формирования субмикротрещин, микрополостей и каналов неполного пробоя должен сопровождаться некоторым начальным уровнем частичных разрядов, вызывающих нагрев диэлектри-